

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **08-133941**

(43)Date of publication of application : **28.05.1996**

(51)Int. Cl.

A61K 7/42
A61K 7/00
A61K 7/48
C09K 3/00
// C07D309/38

(21)Application number : **06-269492**

(71)Applicant : **POLA CHEM IND INC**

(22)Date of filing : **02.11.1994**

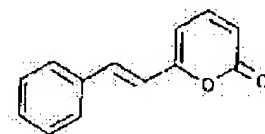
(72)Inventor : **FUJII AKIO**
MATSUBARA KENKICHI
HARA RETSU
OSATO YASUJI
OHATA SATOSHI
MIYATA YOSHIYUKI
KITADA YOSHIO
NAKAJIMA TAKUJI
SASHITA YUTAKA
MIMAKI YOSHIHIRO

(54) ULTRAVIOLET ABSORBING AGENT AND COSMETIC CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ultraviolet absorbing agent composed of 5,6- dehydrokawain, exhibiting excellent absorbing action in both ultraviolet A and B regions and having high safety and to prepare a cosmetic containing the absorbing agent and having excellent effect to protect the skin from ultraviolet rays.

CONSTITUTION: This ultraviolet absorbing agent is composed of 5,6- dehydrokawain expressed by the formula and extracted from the bark of spice bush belonging to the family Lauraceae. The extraction is carried out e.g. by adding 1-20 pts. of a polar solvent to 1 pt. of the bark of spice bush, extracting at room temperature or by heating at a temperature near the boiling point of the solvent and purifying the product. This cosmetic is prepared by compounding 0.01-10wt.% of the ultraviolet absorbing agent as an active component based on the total cosmetic. It can be used as a foundation cosmetic to be applied to the skin (e.g. cream, milky lotion and face lotion), a make-up cosmetic (e.g. eye color, cheek color, foundation and under-makeup), etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's
decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-133941

(43)公開日 平成8年(1996)5月28日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/42			
	7/00	D		
		K		
		W		
	7/48			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-269492	(71)出願人	000113470 ポーラ化成工業株式会社 静岡県静岡市弥生町6番48号
(22)出願日	平成6年(1994)11月2日	(72)発明者	藤井 昭男 神奈川県横浜市神奈川区高島台27番地1ポ ーラ化成工業株式会社横浜研究所内
		(72)発明者	松原 顕吉 神奈川県横浜市神奈川区高島台27番地1ポ ーラ化成工業株式会社横浜研究所内
		(72)発明者	原 烈 神奈川県横浜市神奈川区高島台27番地1ポ ーラ化成工業株式会社横浜研究所内
		(74)代理人	弁理士 遠山 勉 (外2名) 最終頁に続く

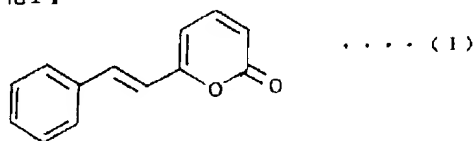
(54)【発明の名称】 紫外線吸収剤及びこれを含有する化粧品

(57)【要約】

【目的】 紫外線A、紫外線Bの両方を吸収する作用に優れ、更に、安全性に優れた紫外線吸収剤、及びこれを含有する紫外線からの肌の防護作用に優れた化粧料を提供する。

【構成】 下記一般式(Ⅰ)に示される5, 6-デヒドロカワインを紫外線吸収剤とし、また、この紫外線吸収剤を化粧料に、好ましくは全量に対して0.01~10重量%の割合で配合する。

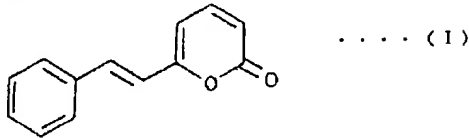
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)に示される5, 6-デヒドロカワインからなる紫外線吸収剤。

【化1】



【請求項2】 請求項1記載の紫外線吸収剤を含有する化粧料。

【請求項3】 前記紫外線吸収剤の含有量が、化粧料全量に対して0.01～10重量%である請求項2記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は紫外線吸収剤及びこれを含有する化粧料に関し、詳しくは、5, 6-デヒドロカワインからなる紫外線吸収剤及びこれを含有する紫外線からの皮膚防護効果に優れた化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、炎症や皮膚癌誘発の危険性があることから、紫外線Bを中心に、紫外線からの皮膚防護についての消費者の意識が高まっている。更に、紫外線Aについても安全性上好ましくないことが多数の学会で指摘され、これに対する防護の必要性が強調されている。

【0003】この様な状況のなか、化粧料の分野においては今までに、紫外線に対する防護の方法として、酸化チタン等の隠蔽剤を化粧料に配合することによって紫外線を散乱させてしまう方法や、ベンゾフェノン誘導体、桂皮酸誘導体、パラアミノ安息香酸誘導体等の紫外線吸収剤を化粧料に配合して、紫外線が皮膚に至る以前にそれらに吸収させてしまう方法等が取られていた。

【0004】しかしながら、酸化チタンによる散乱による保護では、防護に有効な量の酸化チタンを配合すると、酸化チタンの外観色の影響を受け異常に白くなったり、例え他の有色顔料を配合して調色したとしても、厚ぼったい感じの仕上がりになってしまい不自然な感じを他人に与えかねなかった。また、従来の紫外線吸収剤は遅延型アレルギーの原因物質と疑われる等、安全性上の問題も少なくなかった。更に、これまでの紫外線吸収剤は何れも、紫外線Bは吸収できても紫外線Aを吸収する作用がないため紫外線Aに対する防護が全くできず、紫外線防護作用が十分であるとは言えなかった。

【0005】一方、5, 6-デヒドロカワインは既知物質であり、クロモジの樹皮中に存在することが知られている化合物であるが、この化合物が紫外線吸収作用を有することは知られておらず、また、これを化粧料に配合して、皮膚を紫外線から防護しようとした報告も全く知られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたものであり、紫外線A、紫外線Bの両方を吸収する作用に優れ、更に、安全性に優れた紫外線吸収剤、及びこれを含有する紫外線からの肌の防護作用に優れた化粧料を提供することを課題とする。

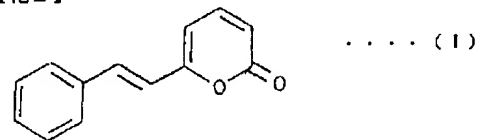
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために各種有機化合物について紫外線吸収スペクトルを指標に、紫外線A及びB領域に強度の吸収を有する物質を捜し求めたところ、一般式(1)に示される5, 6-デヒドロカワインが紫外線A及びBの両領域に優れた吸収作用を有し、更に、安全性にも優れることを見出し、また、これを配合した化粧料が紫外線からの肌の防護作用に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち本発明は、下記一般式(1)に示される5, 6-デヒドロカワインからなる紫外線吸収剤及びこれを含有する化粧料である。

【0009】

【化2】



【0010】<1>本発明の紫外線吸収剤

本発明の紫外線吸収剤は、前記一般式(1)で表される5, 6-デヒドロカワインからなる。

【0011】上記5, 6-デヒドロカワインは、クスノキ科の植物であるクロモジの樹皮中に高濃度で存在していることが知られている。5, 6-デヒドロカワインをクロモジの樹皮より得る方法であるが、例えば、クロモジの樹皮に1～20倍量の極性溶媒を加え、室温或いは溶媒の沸点付近の温度で加熱して抽出すればよい。この時、原料のクロモジの樹皮はそのまま用いてもよいし、乾燥、細切、粉碎などの前処理をして用いても構わない。抽出時間は、室温であれば数日、加熱下であれば数時間が適当である。この様にして得られる抽出物から溶媒を除去した後、液液抽出、カラムクロマトグラフィー等の通常の方法で精製することにより、本発明の紫外線吸収剤である5, 6-デヒドロカワインが得られる。

【0012】また、上記抽出に用いる極性溶媒としては、メタノールやエタノール等のアルコール類、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル類、クロロホルムや塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸エチルや蟻酸メチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、水等を好適に例示できる。また、これら極性溶媒は、一種を単独で用いてもよいし、数種を混合して用

いてもよい。

【0013】この様にして得られる5, 6-デヒドロカワインは、紫外線A及びBの両領域に吸収を持っており、ことに紫外線A領域における最大吸収波長(346 nm)の%吸光度係数は1025と非常に高く、本発明の紫外線吸収剤として好適である。また、この化合物は溶液状態で40℃の条件下でも23日間殆ど変化がなく、安定性にも優れていると言える。

【0014】<2>本発明の化粧料

本発明の化粧料は、上記紫外線吸収剤を配合したものである。本発明の化粧料における上記紫外線吸収剤の好ましい配合量は、0.01~10重量%であり、0.1~5重量%であることがより好ましい。紫外線吸収剤の配合量が0.01重量%未満では、紫外線吸収能が十分であるとは言えず紫外線からの肌の防護効果が不十分になることがあり、10重量%を越えて配合しても効果が頭打ちになり経済的でないことがある。また、紫外線からの肌の防護効果が顕著であり、経済的にも有利な紫外線吸収剤配合量の範囲は、上述したより好ましい配合量の範囲すなわち0.1~5重量%である。

【0015】本発明の化粧料には、上記紫外線吸収剤の他に、通常化粧料に用いられる各種任意成分、例えば、ワセリン、スクワラン、流動パラフィン等の炭化水素類、ホホバ油、カルナバワックス、合成ゲイロウ、ミツロウなどのエステル類、オリーブ油、水添ヤシ油、ヒマシ油、牛脂等のトリグリセライド類、セチルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、バチルアルコール等の高級アルコール類、ステアリン酸やオレイン酸等の高級脂肪酸類、ステアリン酸モノグリセライドやポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等のノニオン界面活性剤類、ラウリル硫酸ナトリウムやスルホコハク酸エステル等のアニオン界面活性剤類、アルキルアミン塩酸塩等のカチオン界面活性剤類、アルキルベタイン等の両性界面活性剤類、グリセリンや1, 3-ブタンジオール等の多価アルコール類、エタノール、プロパノール等の低級アルコール類、パラベン類やグルコン酸クロルヘキシジン等の防腐剤類、ビタミンEやブチルヒドロキソトルエン等の酸化防止剤、グァーガム、アラビアゴム、カルボキシビニルポリマー等の増粘剤、ポリエチレングリコール等の保湿剤、アルカリやリン酸塩、クエン酸塩、酢酸塩等のpH調整剤、酸化チタン、ベンガラ、黄色酸化鉄、タルク、シリカゲル等の粉体類、香料、色素等、ヒアルロン酸、胎盤抽出物、朝鮮人参エキス、ステロール配糖体等の各種目的に応じた薬効成分などが適宜選択されて配合される。

【0016】また、本発明の化粧料には、紫外線吸収剤である5, 6-デヒドロカワイン以外の紫外線吸収剤あるいは紫外線防御剤を配合してもよく、この様な成分としては、例えば、ベンゾフェノン誘導体、アミノ安息香酸誘導体、桂皮酸誘導等の紫外線吸収剤や酸化チタンや

酸化亜鉛の様な紫外線を散乱させる作用を有する無機粉体等が挙げられる。

【0017】本発明の化粧料の剤型は、特に限定はされないが、例えば、クリーム、乳液、化粧水などの様に皮膚に塗布する基礎化粧料が好ましい。また、アイカラー、チークカラー、ファンデーション、アンダーメークアップ等のメークアップ化粧料に配合してもよい。これらは、本発明の紫外線吸収剤である5, 6-デヒドロカワインを配合する以外は、通常の化粧料と同様の方法で製造することができる。

【0018】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明する。まず、本発明の紫外線吸収剤の実施例について説明する。

【0019】

【実施例1】 5, 6-デヒドロカワインの製造
クロモジの樹脂1.7kgにメタノール5Lを加え、3時間の加熱還流を行った。得られた抽出液を濾過して不溶物を除去した後、減圧濃縮により母液より抽出溶媒を除去した。得られた濃縮物にクロロホルムと水を1Lずつ加え液液抽出を行った後、これからクロロホルム層だけを取り出した。この溶液からクロロホルムを除去し、得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製(溶出溶媒:クロロホルム:メタノール=100:0→50:50)して234mgの5, 6-デヒドロカワイン(紫外線吸収剤1)を得た。

【0020】<本発明の紫外線吸収剤の評価>上記で得られた5, 6-デヒドロカワイン(紫外線吸収剤1)の安全性に関して、以下の3種類の試験を行った。

【0021】(1)モルモットによる経皮毒性試験

ハートレー系雄性モルモット(300-350g)6匹の背部を剃毛し、2×2cmの部位を3箇所作った。そのうちの1箇所については、無処置コントロール部位とし、剃毛以後は何も操作をしなかった。残りの2箇所のうち1箇所にはベヒクルコントロールとして、ワセリン0.05gを塗布した。残る1箇所は検体投与部位として、紫外線吸収剤1を10重量%の割合でワセリン中に混練りしたもの0.05gを塗布した。その後、24時間後及び48時間後に、同じ箇所に同じ検体を同様に投与し、最終投与の72時間後に皮膚反応を下記のドレーズの基準を用いて判定した。

【0022】(ドレーズの基準)

— : 無反応
± : 疑陽性反応
+ : 陽性反応
++ : 浮腫を伴う反応

【0023】結果は、何れの部位も皮膚反応を認めず(—)の判定であった。これより、本発明の紫外線吸収剤は安全性に優れることがわかる。

【0024】(2)モルモットによるアレルギー性試験(マキシマイゼーションテスト)

10匹づつ2群の雄性白色種ハートレー系モルモットの背部を剃毛し、1%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液を塗布して剃毛部を損傷させた後、そのうちの1群の損傷部には、紫外線吸収剤1を1重量%の割合でワセリン中に混練りしたものを、もう一方の群の損傷部には、ベヒクルコントロール群としてワセリンのみを、それぞれ48時間クローズドパッチした。

【0025】クローズドパッチ処理の終了から24時間後及び72時間後に、各群のモルモットのクローズドパッチした部位に、紫外線吸収剤含有ワセリン投与群には、1重量%の紫外線吸収剤1を含有する10%DMSO生理食塩水溶液、フロイントの完全アジュバント(FCA)、2重量%の紫外線吸収剤1を含有する10%DM

SO生理食塩水溶液とFCAの1:1の混合乳化物を、ベヒクルコントロール群には、10%DMSO生理食塩水溶液、FCA、10%DMSO生理食塩水溶液とFCAの1:1の混合物を、それぞれ2箇所づつ、計6箇所の皮内注射を行った。注射後10日間の休止期間をおき、その後、24時間のクローズドパッチを行い惹起反応を見た。紫外線吸収剤1の惹起濃度は1重量%と0.1重量%とし、ベヒクルにはワセリンを用いた。クローズドパッチ除去後1時間及び24時間後に皮膚反応を上記のドレーズの基準を用いて観察した。

【0026】結果は何れの検体投与部位も無反応(-)を示し、本発明の紫外線吸収剤がアレルギー性を有していないことが明らかになった。

*

*【0027】(3)人におけるクローズドパッチテスト健康な男子11名の上腕内側部を試験部位として、ここに、リント布上に0.025gの5重量%濃度で紫外線吸収剤1を含有するワセリンを塗布したものを24時間クローズドパッチした。クローズドパッチ終了後、試験部位から検体を除去し、その1時間後及び24時間後に、下記に示す本邦パッチテスト基準を指標に皮膚反応を観察した。

【0028】(本邦パッチテスト基準)

- 10 - : 無反応
± : 疑陽性反応
+ : 陽性反応
++ : 浮腫を伴う反応

【0029】結果は、何れの観察時における何れのパネラーの反応も無反応(-)であった。これより本発明の紫外線吸収剤は安全性に優れることがわかる。次に、上記実施例1で得られた紫外線吸収剤1を含有する化粧料の実施例について説明する。尚、以下に示す配合量は全て重量部である。

20 【0030】

【実施例2、3】化粧水

表1に示す処方成分を80℃で加熱攪拌し可溶化した後、冷却し化粧水を得た。

【0031】

【表1】

成 分	配 合 量 (重量部)	
	実施例2	実施例3
エタノール	15.0	15.0
1,3-ブタンジオール	5.0	5.0
グリセリン	5.0	5.0
メチルパラベン	0.2	0.2
香料	0.1	0.1
実施例1の紫外線吸収剤1	0.05	0.1
パラアミノ安息香酸オクチル	-	0.1
精製水	79.65	79.5

【0032】

【実施例4、5】クリーム

表2に示すA成分、B成分をそれぞれ秤込み、別々に80℃で加熱攪拌した後、A成分にB成分を攪拌しながら※

※徐々に加え、乳化した。これを攪拌しながら冷却してクリームを得た。

【0033】

【表2】

成 分		配 合 量 (重量部)	
		実施例4	実施例5
A	セタノール	1.0	1.0
	合成ゲイロウ	2.5	2.5
	ミツロウ	2.5	2.5
	ステアリン酸	1.0	1.0
	ワセリン	3.0	3.0
	スクワラン	14.0	14.0
	オリーブ油	6.0	6.0
	トコフェロール	0.1	0.1
	ブチルパラベン	0.1	0.1
	グリセリルモノステアレート	2.5	2.5
	ポリシメチン(25)ステアレート	2.5	2.5
	実施例1の紫外線吸収剤1	1.0	0.1
B	水酸化カリウム	0.02	0.02
	精製水	55.43	56.33
	1,3-ブタンジオール	8.0	8.0
	メチルパラベン	0.25	0.25

【0034】

【実施例6】 ファンデーション

表3のA成分を混練りした後、B成分を加え更に混練りした。これを80℃に加熱した後、C成分を加えて分散*

*させ、更に80℃で加熱溶解したD成分を徐々に加え乳
化し、攪拌冷却してファンデーションを得た。

【0035】

【表3】

成 分		配合量 (重量部)
A	1,3-ブタンジオール	5.0
	マルピトール	10.0
	メチルパラベン	0.3
	ジグリセリントリイソステアレート	4.0
B	流動パラフィン	5.0
	ブチルパラベン	0.1
	実施例1の紫外線吸収剤1	0.6
C	酸化チタン	9.0
	黄色酸化鉄	1.7
	ベンガラ	1.2
	タルク	8.1
D	精製水	55.0

【0036】＜本発明の化粧料の評価＞上記実施例5で得られたクリームを用いて、本発明の化粧料の紫外線防護作用を評価した。

【0037】男子パネラー5名を被験者とし、まず、被

※験者の下腕内側部にSEランプとBLBランプの1:1の混色光を照射して、この混色光における最少紅斑濃度(MED)を求めた。次に、被験者の下腕内側部に、実施例5のクリーム0.025gを塗布し、その部分にM

EDの2倍の光量の上記混色光を照射し、照射終了から10時間後及び24時間後に皮膚の炎症反応を上記本邦パッチテスト基準に基づいて観察した。

【0038】結果は何れも無反応であり、紫外線Bに対する保護が十分されていたことが明らかになった。また、光の照射から10日後及び30日後に照射部位の黒化を観察したが、何れの部位も黒化を認められず、紫外

線Aに対する保護も十分にされていたことがわかる。

【0039】

【発明の効果】本発明の紫外線吸収剤は、紫外線A、紫外線Bの両方を吸収する作用に優れ、更に、安全性にも優れる。また、これを含有する化粧品は、紫外線吸収特性を有するので紫外線から肌を防護することができ、更に、安全性にも優れるため長期連続使用が可能である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 K 3/00

1 0 4 B

// C 0 7 D 309/38

(72)発明者 大郷 保治
神奈川県横浜市神奈川区高島台27番地1ポ
ーラ化成工業株式会社横浜研究所内
(72)発明者 大畑 智
神奈川県横浜市神奈川区高島台27番地1ポ
ーラ化成工業株式会社横浜研究所内
(72)発明者 宮田 善之
神奈川県横浜市神奈川区高島台27番地1ポ
ーラ化成工業株式会社横浜研究所内

(72)発明者 北田 好男
神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560ポーラ化
成工業株式会社戸塚研究所内
(72)発明者 中島 琢自
神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560ポーラ化
成工業株式会社戸塚研究所内
(72)発明者 指田 豊
東京都八王子市南陽台3-20-7
(72)発明者 三巻 祥浩
東京都八王子市めじろ台2-8-5-205